

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003733842

WPI Accession No: 83-730040 DE 3302580__DE A_19830804_198332

XRAM Accession No: C83-074615

Chemical paper pulp treatment with acid and alkaline peroxide - using hot
acid soln. in first stage to increase effectiveness of second

Patent Assignee: CENT TECH IND PAPIERS CARTONS (CTIP); PCUK PROD CHIM

UGINE KUHLMANN (UGIN)

Inventor: CHOUDENS C; LACHENAL D

Number of Countries: 014 Number of Patents: 017

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3302580	A	19830804				198332 B	
BE 895645	A	19830719				198334	
FR 2520397	A	19830729				198335	
JP 58132190	A	19830806				198337	
SE 8207356	A	19830829				198337	
NO 8300268	A	19830822				198340	
FI 8300288	A	19830930				198345	
BR 8300402	A	19831101				198350	
PT 76145	A	19840131				198410	
ES 8400520	A	19840116				198416	
CH 653720	A	19860115				198608	
AT 8300263	A	19860415				198620	
CA 1206704	A	19860702				198631	
IT 1162810	B	19870401				198924	
JP 90017679	B	19900423	JP 8311603	A	19830128		199020
SE 462288	B	19900528				199024	
DE 3302580	C	19920702	DE 3302580	A	19830126	D21C-009/10	199227

Priority Applications (No Kind Date): FR 821603 A 19820128

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

DE 3302580	A		18			
------------	---	--	----	--	--	--

DE 3302580	C		6			
------------	---	--	---	--	--	--

Abstract (Basic): DE 3302580 A

In the treatment of chemical paper pulp with (a) an acid soln. and (b) an alkaline peroxide soln., stage (a) is carried out at min. 50 (60-80) deg.C, pref. at pH 1-5 (2-3) for 60-120 min.. The acid is an (in)organic acid, pref. H2SO4. Stage (b) is carried out with a soln. contg. 0.5-10 (1-2) wt.% H2O2 and 1-10 (1-5) wt.% NaOH. Both stages can be repeated.

The use of elevated temp. in stage (a) improves the effectiveness of stage (b), without detriment to the mechanical properties of the pulp and without significant removal of metal cations.

0/0

Derwent Class: F09

International Patent Class (Main): D21C-009/10

International Patent Class (Additional): D21C-009/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): F05-A02B



(11) (A) No 1 206 704

(45) ÉMIS: 860702

(52) CLASSE 8-82

(51) INT. CL. D21C 9/16⁴

(19) (CA) **BREVET CANADIEN** (12)

(54) Procédé pour le traitement de pâtes papetières
chimiques

(72) Lachenal, Dominique;
de Choudens, Christian,
France

(73) Concedé: PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann
France

(21) DEMANDE No 420,203

(22) DÉPOSÉE: 830125

(30) DATE DE PRIORITÉ: France (82 01603) 820128

REVENDICATIONS 11 - AUCUN DESSIN

Canada

1206704

L'invention concerne un nouveau traitement des pâtes papetières chimiques.

5 Dans la suite de la description, l'expression «pâtes chimiques» désigne principalement des pâtes de cellulose non blanchies ou éclaircies, c'est-à-dire contenant encore de la lignine, obtenues par des procédés au sulfite acide, neutre ou alcalin, au sulfate (procédé Kraft), à la soude, au carbonate ou à l'oxygène, en présence ou non d'un catalyseur de délignification.

10 Comme on le sait, le blanchiment des pâtes cellulosiques est le traitement qui consiste à éliminer par action de réactifs chimiques, la matière colorante associée aux fibres de cellulose, dont une grande partie est constituée de lignine dans un état très condensé et profondément
15 modifiée lors des réactions de cuisson. Le blanchiment des pâtes chimiques se fait la plupart du temps au moyen d'agents chlorés, comme le chlore, le bioxyde de chlore ou l'hypochlorite de sodium.

20 Toutefois, ces agents de blanchiment entraînent des inconvénients importants en ce qui concerne la lutte contre la pollution. En effet, le recyclage dans le circuit de récupération des produits chimiques utilisés pour la mise en pâte du bois, des liqueurs usées de blanchiment, destiné à réduire la quantité d'effluents polluants, se heurte à de
25 sérieux problèmes (risques de corrosion des installations, risque d'explosion aux chaudières), en raison de la quantité très importante de chlorures présente dans ces liqueurs usées.

30 Afin d'éliminer ces problèmes, on a proposé d'utiliser pour le blanchiment, des agents exempts de chlore. Ainsi, les liqueurs usées provenant de ce traitement peuvent être récupérées et renvoyées dans le circuit de récupération des réactifs sans encourir les risques dus aux chlorures. Dans un premier temps, on a proposé d'utiliser de l'oxygène



1206704

5 comme agent de blanchiment. Ce procédé permet d'obtenir des résultats satisfaisants dans la mesure où il a été ainsi possible de réduire sans risque la pollution due à l'opération de blanchiment. Toutefois, le traitement à l'oxygène nécessite un investissement très onéreux, ce qui explique finalement le développement limité de ce procédé.

10 Pour pallier cet inconvénient d'ordre essentiellement économique, il a été également proposé de remplacer l'oxygène par des peroxydes, notamment du peroxyde d'hydrogène. Cette solution présente l'avantage de pouvoir être mise en oeuvre à la pression atmosphérique, donc dans une simple tour de blanchiment conventionnelle, ce qui représente un investissement beaucoup plus réduit que celui du procédé à l'oxygène. Le traitement au peroxyde d'hydrogène a été développé dans des unités de fabrication de pâtes chimiques Kraft et dans quelques unités de fabrication de pâtes au sulfite. Néanmoins, le peroxyde d'hydrogène est un réactif chimique beaucoup plus cher que l'oxygène et il a été montré qu'il ne permettait pas d'atteindre les performances du traitement à l'oxygène dans des conditions économiques acceptables.

20 En effet, il est connu que les cations métalliques présents dans les pâtes chimiques peuvent décomposer le peroxyde d'hydrogène de façon telle que l'efficacité du traitement au peroxyde d'hydrogène est réduite. On a déterminé que les cations à effet négatif à éliminer, sont essentiellement: le manganèse et le cuivre, et peut être à un degré moindre le fer.

30 Pour améliorer l'efficacité du traitement au peroxyde d'hydrogène, on a proposé de faire précéder ce traitement par un pré-traitement au moyen d'un acide (voir en ce sens: la demande de brevet japonais n° 76/102 103 déposée le 5 Mars 1975 par NIPPON PULP IND. K.K., le brevet français 77/24 131 de la Demanderesse publié sous le n°

2 398 839 - voir notamment p. 6 lignes 25 et suivantes -,
la publication des inventeurs parue dans Paperi ja puu n° 4A
1981, p. 301 à 308, notamment tableau p. 305 et les Prepints
TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE 1981 New Orleans 27-29 avril
5 1981, pp. 93-101).

D'après ces différents auteurs, un traitement
acide de la pâte à température ambiante précédant le traite-
ment au peroxyde permet de réduire notablement la quantité
de cations métalliques à effet négatif. Un des acides pré-
10 férés pour ce traitement est l'acide sulfurique. Ainsi, on
a pu mettre en évidence qu'un pré-traitement par l'acide
sulfurique à température ambiante était très efficace pour
réduire la quantité des cations à effet négatif, et en
particulier le manganèse, qui est reconnu comme le cation
15 métallique le plus nocif.

Or on a découvert que de façon tout à fait inat-
tendue, si l'on se réfère aux enseignements de l'état de la
technique connue et rappelée ci-dessus, lorsqu'on effectue
le traitement acide précédant le traitement au peroxyde, à
20 une température élevée, on améliore notablement l'efficacité
du traitement subséquent au peroxyde, tout en conservant les
caractéristiques mécaniques de la pâte ainsi traitée, bien
que l'on n'améliore pas sensiblement l'élimination des
cations métalliques.

25 En d'autres termes, l'efficacité du traitement
d'une pâte chimique par le peroxyde, notamment le peroxyde
d'hydrogène, peut être améliorée par un autre moyen que
ceux décrits dans l'art antérieur et qui visent uniquement
l'élimination des cations métalliques à effet négatif pré-
30 sents dans la pâte.

Le procédé selon l'invention pour le traitement
de pâtes papetières chimiques du type comportant:

- un premier stade de traitement au moyen d'une
solution acide,

1206704

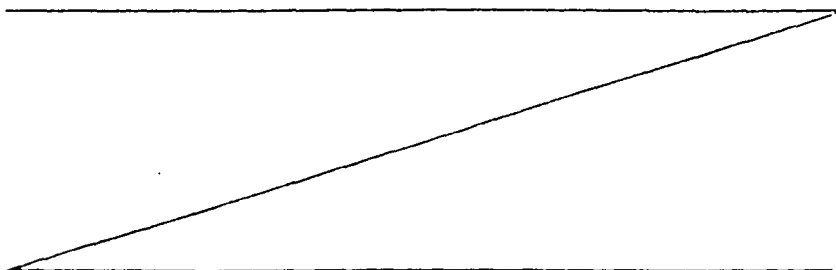
- un deuxième stade de traitement au moyen d'une solution alcaline de peroxyde, se caractérise en ce que le premier stade de traitement s'effectue à une température comprise entre 50°C et 80°C.

5 En d'autres termes et c'est là où réside l'effet inattendu de l'invention, il n'était pas imaginable que l'application d'un traitement connu pour diminuer la concentration en cations à effet négatif permette lorsque l'on augmente la température du traitement, de diminuer de
10 façon nettement significative, la teneur en lignine des pâtes ainsi traitées, alors même que cette élévation de température n'a aucun effet sensible sur le taux d'élimination des cations à effet négatif contenus dans ces pâtes.

15 En d'autres termes, l'augmentation de la température du traitement acide connu, procure le même résultat en ce qui concerne l'abaissement de la concentration en cations à effet négatif, mais en outre, procure une meilleure déli-
20 gnification des pâtes soumises au traitement selon l'invention. La teneur des pâtes en lignine résiduelle est exprimée ci-après, de manière classique, par l'indice KAPPA (norme AFNOR NFT 12 018).

25 Comme déjà dit, les pâtes chimiques susceptibles d'être traitées conformément à l'invention, peuvent être très variées. On peut retenir comme exemples les pâtes Kraft, les pâtes à la soude, les pâtes sulfiteuses, soude-oxygène, soude-anthraquinone et carbonate.

Ces pâtes peuvent être traitées selon l'invention à des consistances variables, notamment en fonction du maté-



1206704

riel utilisé. Si le plus généralement, ces consistances sont comprises entre 3 et 20 %, en pratique, la consistance lors du traitement est voisine de 10 à 15 %.

Lors du traitement acide, on peut faire appel à des solutions acides très variées (voir notamment le tableau de la page 305 de la publication PAPERI ja PUU n° 4A 1981 rappelée ci-dessus). Avantagusement, on utilise des acides minéraux, voire organiques, tels que:

- l'acide sulfureux (H_2SO_3),
- l'acide chlorhydrique (HCl),
- l'acide phosphorique (H_3PO_4).

En pratique, on utilise essentiellement l'acide sulfurique (H_2SO_4).

On peut éventuellement utiliser des acides organiques qui présentent l'avantage de pouvoir être plus facilement recyclés dans les circuits de l'usine.

On peut également utiliser tout effluent acide disponible dans l'usine, par exemple la solution acide provenant de l'atelier de préparation du bioxyde de chlore et qui contient de l'acide sulfurique, l'effluent du traitement par SO_2 des pâtes blanchies ou tout effluent de blanchiment à caractère acide. Sauf indication contraire, les concentrations en réactifs seront exprimées, dans ce qui suit, en poids de produit pur par rapport au poids de la pâte traitée compté en sec. La concentration en acide est réglée de manière à obtenir un pH compris entre 1 et 5 et avantagusement entre 2 et 3. La durée de ce traitement acide est de manière connue fixée entre 30 et 180 minutes, de préférence entre 60 et 120 minutes.

Comme déjà dit, la température de ce traitement est comprise entre 50°C et 80°C et avantagusement comprise entre 60 et 80°C.

Le traitement selon l'invention peut être effectué dans toute installation classique de fabrication de pâte,

1206704

sans investissement supplémentaire. Par exemple, on peut alimenter avec une solution acide une rampe du dernier filtre de lavage de la pâte après cuisson, puis transférer la pâte ainsi imprégnée dans une tour classique résistant à la température et à l'action de l'acide. La pâte traitée à l'acide est ensuite lavée puis traitée de manière connue avec une solution alcaline de peroxyde.

Pour ce deuxième traitement, on utilise comme peroxyde des composés chimiques de formule générale $R-O-O-X$ dans laquelle R désigne un radical

et X un ion métallique ou l'hydrogène. A titre d'exemple, on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou d'autres peroxydes organiques ou minéraux tels que le peroxyde de potassium, de calcium, le perborate de sodium, les persulfates de potassium et de sodium et l'acide peracétique. Dans un mode de réalisation industriel, on utilise de préférence le peroxyde d'hydrogène. La quantité de peroxyde utilisée est avantageusement comprise entre 0,5 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %. Comme déjà dit, la deuxième solution de traitement contient également un alcali. En pratique, la liqueur de traitement contient de 1 à 10 %, de préférence de 1 à 4 % d'hydroxyde de sodium.

Ce traitement par la solution alcaline de peroxyde s'effectue à une température comprise entre 50 et 100°C, de préférence à une température comprise entre 60 et 80°C, et ce, pendant une durée comprise entre 0,5 et 5 heures, de préférence entre 1 et 3 heures.

Donc, comme déjà dit, on opère avantageusement à pression atmosphérique.

Ce deuxième traitement peut être suivi ou non de manière classique d'un lavage à l'eau.

La pâte ainsi traitée peut ensuite subir, de manière usuelle, des traitements de blanchiment complémentaires.

1206704

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent donnés à titre indicatif et non limitatif. Les conditions de traitement et les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I et II ci-après, le tableau I concernant le traitement d'une pâte Kraft de bois résineux d'indice Kappa 31, le tableau II concernant le traitement d'une pâte Kraft de bois feuillu (hêtre) d'indice Kappa 22.

Dans l'exemple 1, donné à titre de référence, on a traité une pâte Kraft de résineux d'indice Kappa 31 de façon classique, en un seul stade, au moyen d'une solution alcaline de peroxyde d'hydrogène.

Dans l'exemple 2, on a traité la même pâte avec la même solution alcaline de peroxyde d'hydrogène, mais en faisant précéder ce traitement par un traitement acide mis en oeuvre selon les conditions décrites dans l'art antérieur, en particulier dans la demande de brevet japonais 76/102 103 déposée le 5 Mars 1975 par NIPPON PULP IND. K.K.

On voit que le traitement acide élimine une part importante des cations métalliques, en particulier des cations manganèse, contenus dans la pâte de départ et favorise ainsi la délignification par le peroxyde.

1206704

TABLEAU I

	Exemples									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
- Pâte à traiter Indice Kappa										
	Pâte Kraft de bois résineux 31									
- Conditions du 1° traitement										
Consistance de la pâte en %		12	12	12	12	12	12	12	12	12
Température en °C		20	50	70	70	70	70	70	70	80
Durée en minutes		120	120	120	120	120	120	120	120	120
Concentration en H ₂ SO ₄ %		2	2	2	1	3	2	2	2	2
pH		2	2	2	2,5	1,5	2	2	2	2
- Teneur en cations après 1° traitement ppm										
Fe	53	30	30	31			31	31	31	30
Cu	8,8	4,0	3,7	3,8			3,8	3,8	3,8	4,0
Mn	103	5,0	3,0	3,0			3,0	3,0	3,0	3,0
- Indice Kappa après 1° traitement				30,5			30,5	30,5	30,5	
- Conditions du 2° traitement										
Consistance de la pâte en %	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Température °C	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Durée en min.	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Concentration en H ₂ O ₂ %	1	1	1	1	1	1	0,5	2	3	1
concentration en NaOH %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
- Indice Kappa après le 2° traitement	22	20,6	20,2	18,5	19,1	18,6	21,8	15,9	14,4	17,5

1206704

TABLEAU II

	EXEMPLES	
	11	12
- Pâte à traiter Indice Kappa	Pâte Kraft de hêtre 22	
- <u>Conditions du 1° traitement</u>		
Consistance de la pâte %	12	12
Température en °C	20	70
Durée en minutes	60	60
Concentration en H ₂ SO ₄ en %	2	2
pH	2	2
- <u>Conditions du 2° traitement</u>		
Consistance de la pâte %	12	12
Température en °C	90	90
Durée en minutes	90	90
Concentration en H ₂ O ₂ en %	1	1
Concentration en NaOH en %	1,5	1,5
- Indice Kappa après le 2° traitement	13,5	12,0

1206704

Dans les exemples 3 à 10, on a traité selon les enseignements de l'invention, la même pâte kraft de bois résineux en faisant varier les conditions de température et la concentration en acide du premier traitement, ainsi que la concentration en peroxyde d'hydrogène du deuxième traitement. On voit par comparaison entre les exemples 3, 4 et 10 que l'élévation de la température du premier traitement n'a aucun effet sensible sur l'élimination des cations métalliques nocifs, mais qu'elle procure, en revanche, une amélioration nette de la délignification et ce, sans requérir une augmentation ni de la concentration en acide du premier traitement, ni de la concentration en peroxyde du deuxième traitement.

La comparaison entre les exemples 11 et 12, montre que l'augmentation de la température du traitement acide procure le même effet sur la délignification d'une pâte de bois feuillu.

A titre indicatif, pour obtenir au moyen des traitements selon l'exemple 2, une pâte de même indice Kappa que celle obtenue dans l'exemple 4, il faudrait augmenter la concentration en peroxyde du deuxième traitement de deux (2) % supplémentaires, ce qui serait très désavantageux sur le plan économique.

Le tableau III rassemble les caractéristiques mécaniques de la pâte écrue de base et de la pâte traitée conformément aux enseignements de l'invention (exemple 4), c'est-à-dire ayant subi:

- dans un premier temps, un traitement au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2 % et ce, à 70°C, pendant deux heures,

- puis, après lavage, un second traitement au moyen d'une solution contenant 1 % de peroxyde d'hydrogène et 1,5 % d'hydroxyde de sodium à 90°C pendant 90 minutes.

Ces caractéristiques mécaniques ont été mesurées

1206704

selon les normes AFNOR après classage des pâtes dans un classeur WEVERK* de laboratoire (fentes de 0,15 millimètre) et raffinage au moulin JOKRO* jusqu'à 40° SR. Ainsi, de ce tableau III il apparaît clairement que les pâtes traitées selon l'invention présentent les mêmes propriétés mécaniques que les pâtes kraft écruës non traitées. En d'autres termes, le procédé selon l'invention ne modifie pas les propriétés mécaniques de ces pâtes, contrairement à ce que l'on aurait pu craindre en augmentant la température du traitement acide.

Dans les exemples 5 et 6, on a fait varier la concentration en acide sulfurique de la liqueur du premier traitement. Dans les exemples 7, 8 et 9, on a fait varier la concentration en peroxyde de la liqueur du deuxième traitement.

TABLEAU III

CARACTERISTIQUES DE LA PATE KRAFT DE RESINEUX

	indice Kappa (AFNOR-NF T 12018)	longueur de rupture (AFNOR-NF Q 03004) en km	indice d'éclatement (AFNOR-NF Q 03 014 ₂ en KPa m ² /g	indice de déchirure (AFNOR-NF Q 01 012 ₂ en mN m ² /g
Avant traitement	31,0	9,75	7,22	9,03
Après traitement selon invention (ex. 4)	18,5	10,03	7,29	9,02

*(marque de commerce)

1206704

Exemple 13:

On utilise la même pâte Kraft de bois résineux qu'à l'exemple 4 ayant subi le même traitement qu'à cet exemple 4, c'est-à-dire un premier traitement acide à 70°C suivi par un traitement au peroxyde. On reprend ensuite la pâte ainsi traitée pour lui faire subir à nouveau un traitement identique, c'est-à-dire:

- dans un premier temps, par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2 % à 70°C pendant deux heures,

- puis dans un second temps par une solution alcaline de peroxyde contenant 1 % en poids de peroxyde d'hydrogène et 1,5 % en poids d'hydroxyde de sodium sur une pâte à une concentration de 12 % et ce, pendant 90 minutes à 90°C.

On obtient ainsi une pâte dont l'indice Kappa est ramené de 18,5 à 11,0 et ayant une blancheur de 58 % (valeur mesurée selon la norme AFNOR NF Q 03039) et dont les caractéristiques mécaniques sont maintenues.

Exemple 14:

On répète l'exemple 13, mais en remplaçant la pâte Kraft de bois résineux par une pâte Kraft de bois feuillu (hêtre) identique à celle utilisée dans l'exemple 12. En outre, on modifie la nature de l'acide en remplaçant la solution aqueuse d'acide sulfurique par une solution aqueuse d'un mélange contenant 1 % d'acide sulfurique et 2 % d'anhydride sulfureux. A titre comparatif, l'indice Kappa est ramené de 12 à 9,0 et on obtient une blancheur de 53,5 %.

Exemple 15:

On utilise une pâte Kraft de bois résineux d'indice Kappa 31 traitée selon les enseignements de l'invention à 70°C, c'est-à-dire conformément à l'exemple 4. On soumet cette pâte à un traitement complémentaire de blanchiment en deux stades dans les conditions suivantes:

- premier stade, au bioxyde de chlore:

1206704

	concentration en Cl O_2	1,5 %
	température	70°C
	durée	60 minutes
	consistance de la pâte	6 %
5	- deuxième stade, au peroxyde d'hydrogène:	
	concentration en H_2O_2	1,5 %
	concentration en Na OH	1 %
	concentration en silicate	
	de sodium à 38° B	3 %
10	température	70°C
	durée	180 minutes
	consistance de la pâte	10 %.

On obtient ainsi par un procédé court (quatre étapes), ne comportant pas de traitement au chlore, une blancheur de 87,5 %, ce qui montre que la pâte traitée selon l'invention présente une excellente aptitude au blanchiment.

Comme déjà dit, le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages, puisqu'il permet d'obtenir par la seule élévation de la température du traitement acide une amélioration inattendue de la délignification tout en conservant aux pâtes ainsi traitées de bonnes propriétés mécaniques et une excellente aptitude au blanchiment et ce, dans des conditions avantageuses de mise en oeuvre, de coût et de réduction de la pollution.

1206704

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Procédé pour le traitement de pâtes papetières chimiques, du type dans lequel on effectue:

- un premier traitement au moyen d'une solution acide,
 - puis un deuxième traitement au moyen d'une solution alcaline de peroxyde,
- caractérisé en ce que le premier traitement acide s'effectue à une température comprise entre 50 et 80°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH de la solution acide du premier traitement est comprise entre 1 et 5.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le pH de la solution acide du premier traitement est compris entre 2 et 3.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée du premier traitement est comprise entre 60 et 120 minutes.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution acide contient un acide minéral ou un acide organique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution acide contient de l'acide sulfurique.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution alcaline du deuxième traitement contient de 0,5 à 10% en poids de peroxyde d'hydrogène.

B

14

1206704

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution alcaline du deuxième traitement contient de 1 à 2 % en poids de peroxyde d'hydrogène.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution alcaline du deuxième traitement contient également de 1 à 10 % en poids d'hydroxyde de sodium.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution alcaline du deuxième traitement contient également de 1 à 5 % en poids d'hydroxyde de sodium.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on répète plusieurs fois le traitement au moyen des deux solutions successives, respectivement solution acide à chaud et solution alcaline de peroxyde.

